

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent Publication No. 7-228642

Date of Laid-Open: August 29, 1995

Application No. 6-44872

Filing date: February 17, 1994

Applicant: SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

Inventors: Shoji Takigawa et al.

Title of the Invention:

Viscosity index improver and method for improving viscosity index

Claims:

1. A viscosity index improver comprising a graft copolymer (B) obtained by grafting 100 parts by weight of a random copolymer (A) with 0.5 to 8 parts of a vinyl lactam monomer (3),

wherein the random copolymer (A) contains 99.9 to 96 wt% of (meth)acrylate monomer (1) units and 0.1 to 4 wt% of N, N-dialkylaminoalkyl (meth)acrylate monomer (2) units, and wherein the (meth)acrylate monomer (1) has an alkyl group having 1 to 24 carbon atoms.

6. A method for improving viscosity index characterized by the use of a viscosity index improver according to any one of claims 1 to 5 in combination with an oil that is selected from the group consisting of gasoline engine oil, diesel engine oil, gear oil, automatic transmission fluid, working liquid, oil used for tractors, power steering oil, shock absorber oil, and compressor oil,

wherein the viscosity index improver is used in an amount of 0.5 to 35 parts by weight with respect to 100 part by weight of the oil.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228642

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F 1 技術表示箇所  
C 0 8 F 265/06 MQM  
C 0 8 K 5/01  
C 0 8 L 51/00 L K R  
C 0 9 K 3/00 1 0 3  
C 1 0 M 149/10 9159-4H  
審査請求 有 請求項の数 6 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-44872

(22) 出願日 平成6年(1994)2月17日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 滝川 尚二

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 狩野 美雄

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 小池 政法

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 粘度指数向上剤および粘度指数向上方法

(57) 【要約】

【目的】 従来技術と比較し、酸化安定性に優れた粘度指数向上剤を提供する。

【構成】 特定のアルキル(メタ)アクリレートとN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートを特定の比率でランダム共重合したものに特定の比率のビニルラクタム単量体をグラフト重合したグラフト共重合体である粘度指数向上剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素数1～24のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（1）単位99.9～96重量%およびN、N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート単量体（2）単位0.1～4重量%からなるランダム共重合体（A）100重量部当り、ビニルラクタム単量体（3）が0.5～8重量部グラフトしたグラフト共重合体（B）からなる粘度指数向上剤。

【請求項2】 重合体（A）中で、単量体（1）単位のうちの炭素数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（1a）単位の量が0～30重量%であり、炭素数8～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（1b）単位の量が99.9～66重量%である請求項1記載の向上剤。

【請求項3】 （3）が、N-ビニルピロリドンである請求項1または2に記載の向上剤。

【請求項4】 重合体（A）の重量平均分子量が30,000～600,000である請求項1～3のいずれか記載の向上剤。

【請求項5】 重合体（A）の分子量分布〔重量平均分子量（MW）／数平均分子量（MN）〕が1.3～6.0である請求項1～4のいずれか記載の向上剤。

【請求項6】 ガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油、ギヤ油、自動変速機油、作動油、トラクター油、パワーステアリング油、ショックアブソーバー油およびコンプレッサー油の群より選ばれる油に、その100重量部当り0.5～35重量部、請求項1～5のいずれか記載の向上剤を含有させることを特徴とする粘度指数向上方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粘度指数向上剤に関するものである。さらに詳しくは、抗酸化性に優れた粘度指数向上剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、抗酸化性を付与した粘度指数向上剤としてオレフィンコポリマーにフェレンジアミン誘導体やビニルチアゾール誘導体などをグラフトさせたポリマーなどが特許、文献に記載されている。例えば、特開昭63-51497号公報にはエチレン-プロピレンコポリマーのような炭化水素ポリマーに例えば4-メチル-5-ビニルチアゾールをパーオキサイド系触媒でグラフト重合したものが抗酸化性に優れた粘度指数向上剤として記載されている。また、特開平2-235993号公報にはエチレン-プロピレンコポリマーに無水マレイン酸をグラフト重合し、更にN-フェニル-1,4-フェレンジアミンを反応させた形の粘度指数向上剤が抗酸化性に優れた粘度指数向上剤として記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、近年のエンジ

ンの小型化、高出力化のため潤滑油はより過酷な条件に耐える必要があり、あるいは、潤滑油の寿命を延ばしたいとの要望に対して従来技術による抗酸化性を付与した粘度指数向上剤では抗酸化性が十分でないという問題がでてきた。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、この課題、すなわち優れた抗酸化性を有する粘度指数向上剤に関し鋭意検討した結果、（メタ）アクリレート単量体とN、N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート単量体を特定の比率で共重合したものに、さらに特定の比率のビニルラクタム単量体をグラフト重合すると抗酸化性が著しく向上することを見いだした。すなわち、アルキルエステル単量体と比較的少量のN、N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート単量体とのランダム共重合体にビニルラクタム単量体を特定量グラフトしたものは著しく抗酸化性に優れていることを見だし本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、炭素数1～24のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（1）単位99.9～96重量%およびN、N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート単量体（2）単位0.1～4重量%からなるランダム共重合体（A）100重量部当り、ビニルラクタム単量体（3）が0.5～8重量部グラフトしたグラフト共重合体（B）からなる粘度指数向上剤である。

【0006】本発明において単量体（1）の例としては、（1a）炭素数1～4のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体、（メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート）；炭素数5～7のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート）；（1b）炭素数8～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレートなど）；炭素数21～24のアルキル基を有する（メタ）アクリレート単量体（ナフオール20+およびナフオール22+（いずれもコンデアヘミー社製）等の高級アルコールの（メタ）アクリレート）；およびこれらの混合物が挙げられる。なお、単量体（1）のアルキル基は直鎖のもの側鎖を有するものいずれでも良い。これらのうち好ましいものは、（1a）と（1b）の混合物である。また、（1b）の平均炭素数は通常10以上である。

【0007】本発明において、単量体（2）の例としては、アルキル基の炭素数が10以下、N原子とエステル

基の間にあるアルキレン基の炭素数が10以下のものであり、これらの例としてはN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート、N、N-ジブチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジヘキシルアミノブチルメタクリレート、N、N-ジオクチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノヘキシルアクリレート、N、N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、N、N-ジオクチルアミノプロピルアクリレートなどが挙げられる。これらの内、好ましいのはアルキル基がメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数4以下のアルキル基の場合であり、特にメチル基、エチル基が好ましい。また、このアルキル基は、直鎖のもの側鎖を有するもののいずれでも良く、またアルキル基の炭素数が単一のものでも混合されたものでも良い。また、アルキレン基の炭素数は、4以下のものが好ましく、特に2~3の場合に優れた抗酸化性を与える。

【0008】本発明において、性能を阻害しない範囲で共重合体(A)は単量体(1)、単量体(2)と、それ以外の異なる重合可能な二重結合を有する単量体(任意単量体)、例えば不飽和ジカルボン酸の炭素数1~20のアルキルエステル類(例えばジブチルマレエート、ジオクチルマレエート、ジラウリルマレエート、ジステアリルマレエート、ジオクチルフマレエート、ジラウリルフマレエートなど)、炭素数1~7の脂肪族飽和カルボン酸ビニルエステル(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど)、ビニル芳香族化合物(スチレン、4-メチルスチレンなど)、ビニルエーテルなどを共重合したものも使用出来る。これらの任意単量体の内で特に好ましいものは、増粘効果の点からスチレンである。通常、これらの任意に用いられる単量体の量は共重合体(A)中に30重量%以内、好ましくは20重量%以内である。

【0009】本発明において、(3)成分の例としては、N-ビニルピロリドンや3-メチル-N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルチオピロリドンなどが挙げられる。この内、N-ビニルピロリドンが抗酸化性の点より好ましい。また、この(3)成分を共重合体(A)にグラフト重合させる際には、単量体(3)を単独で用いても良く、また単量体(1a)、単量体(1b)や前記の任意単量体を併用しても良い。併用する場合には、これら単量体(1a)、(1b)や任意単量体の量は、抗酸化性の点からビニルラクタム100重量部当たり300重量部以下、好ましくは200重量部以下である。さらには、ビニルラクタム以外のN原子含有の他のモノマー(例えば、N-ビニルイミダゾール、2-メチル-N-ビニルイミダゾールのようなビニルイミダゾール類、N-ビニルスクシイミド、N-ビニルマレイミドのようなビニル環状イミド類、4

メチル-5-ビニルチアゾールのようなビニルチアゾール類、ビニルフェノチアジン類、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジブチル(メタ)アクリルアミド、N-2-チアゾリル(メタ)アクリルアミド、フマル酸ジブチルジアミドのような不飽和カルボン酸アミド類、モルフォリノエチル(メタ)アクリレートのようなモルフォリノアルキル(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリロニトリルなどをビニルラクタム単量体と抗酸化性を阻害しない範囲で併用しても良い。併用する場合には、ビニルラクタム単量体100重量部当たり、通常100重量部以下、好ましくは30重量部以下である。

【0010】重合体(A)中で、単量体(1)のうち単量体(1a)単位の量は通常0~30重量%であり、粘度指数の点から好ましくは10~25重量%である。

(1a)単位が30重量%を越えると、使用される潤滑油(鉱物油や合成潤滑油)にもよるが十分な粘度指数向上能が得られないとか、また潤滑油に対する溶解性が低下する場合がある。また、(1b)単位の量は、通常9.9~66重量%であり、粘度指数の点から好ましくは8.9.4~71重量%である。(2)単位の量は特に重要であり0.1重量%未満であると十分な抗酸化性が得られない、また4重量%を越えると抗酸化性が悪くなる。抗酸化性の点から、(2)単位の量は通常0.1~4重量%、好ましくは0.2~2重量%であり、特に0.3~1重量%という極めて少量の範囲にあるときに好ましい。また、グラフトさせる単量体(3)の量は、抗酸化性の点から共重合体(A)100重量部当たり0.5~8重量部であり、好ましくは3~6重量部である。

【0011】共重合体(A)の重量平均分子量は通常10,000~900,000であり、好ましくは30,000~600,000である。重量平均分子量が10,000未満であると十分な増粘効果が得られない、また900,000を越えるとせん断安定性が悪く実用上、問題になる場合がある。また、分子量分布は重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)で表示した場合、1.3~6.0であり、好ましくは1.6~5.5である。なお、本重量平均分子量および分子量分布は、GPCによって測定され、ポリスチレンを検量線として得られる値である。

【0012】共重合体(A)は公知の方法で製造することが出来る。例えば溶媒を使用してあるいは使用せずに単量体(1)、単量体(2)、場合により前記した任意単量体をアゾ系やパーオキシド系のようなラジカル重合触媒を使用して重合することにより製造することが出来る。溶媒としては、鉱物油、ドデセンオリゴマーのようなオレフィン系合成潤滑油、ジオクチルアジベートやトリメチロールプロパンと脂肪酸とのエステルなどのエステル系合成潤滑油が好ましい。また、共重合体(A)に単量体(3)をグラフト共重合する場合にも、ラジカル

重合触媒を用いて容易に得ることが出来る。特に、グラフト共重合体を得る場合にはパーオキシド系の触媒を用いると高いグラフト率の共重合体を得ることが出来好ましい。

【0013】本発明の粘度指数向上剤は他の公知の粘度指数向上剤（例えば、エチレン・プロピレン共重合体やスチレン・イソブレン共重合体の水添物などの公知のもの、さらにはこれらオレフィン系粘度指数向上剤中にN原子を含有させた公知の清浄分散性を付与したもの、公知のポリ（メタ）アクリレート系粘度指数向上剤など）と混合した形態で用いることも出来る。他の公知の粘度指数向上剤の量は（B）100重量部当り、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。また、本発明の粘度指数向上剤は他の潤滑油添加剤例えば極圧添加剤、清浄剤、分散剤、酸化防止剤、摩擦低減剤、流動点降下剤などと混合した形態で用いることが出来る。他の潤滑油添加剤の量は（B）100重量部当り、20重量部以下、好ましくは15重量部以下である。

【0014】本発明の粘度指数向上剤の対象とする潤滑油としては、ガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油、ギヤ油、自動変速機油、作動油、トラクター油、パワーステアリング油、ショックアブソーバー油、コンプレッサ油などが挙げられ、特にガソリンエンジン油やディーゼルエンジン油に用いられると、その優れた性能を十分に発揮し好ましい。上記油に、その100重量部当り、本発明の粘度指数向上剤を0.5～30重量部、好ましくは3～25重量部含有させることにより、粘度指数を向上させることができる。

【0015】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお実施例中、部および％はそれぞれ重量部ならびに重量％を表すものとする。

【0016】実施例1

攪拌装置、加熱装置、温度計、窒素吹き込み管、冷却管を備えた反応装置に100ニュートラルの鉱物油を300部仕込み、窒素置換を行った後85℃に昇温した。メチルメタクリレート96.5部、C12～C18混合アルキルメタクリレート600部、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート3.5部及びアゾビスイソブチロニトリル2.1部の混合物を3時間にわたり連続的に滴下し、さらに3時間後、アゾビスイソブチロニトリル0.5gを追加し更に4時間攪拌して共重合体（A-1）を合成した。その後、N-ビニルピロリドン28部を加え攪拌下130℃まで昇温した。ジクミルパーオキシド1.0部と100ニュートラルの鉱物油100部との混合物を2時間にわたり滴下し、更に6時間攪拌を行い重量平均分子量33万、分子量分布4.0の本発明の粘度指数向上剤溶液（B-1）を得た。

【0017】実施例2～5

N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートの量を、各々0.7部、2.1部、7.0部、10.5部用い、またメチルメタクリレートの量を各々99.3部、97.9部、93部、89.5部用いた以外は実施例1と同様に重合を行い、重量平均分子量が各々38万、35万、31万、28万、分子量分布が各々4.8、4.1、3.9、3.4の本発明の粘度指数向上剤溶液を得た。なお、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートを0.7部用いたものを（B-2）、2.1部用いたものを（B-3）、7.0部用いたものを（B-4）、10.5部用いたものを（B-5）の粘度指数向上剤溶液とする。

【0018】実施例6～10

単量体（2）としてN、N-ジエチルアミノプロピルメタクリレートを、各々0.7部、2.1部、3.5部、7.0部、10.5部を用い、またメチルメタクリレートを各々99.3部、97.9部、96.5部、93部、89.5部以外は実施例1と同様な方法で重合を行い、各々重量平均分子量40万、38万、37万、32万、30万、分子量分布が各々5.0、4.8、4.5、4.0、3.9の本発明の粘度指数向上剤溶液を得た。なお、N、N-ジエチルアミノプロピルメタクリレートを0.7部用いたものを（B-6）、2.1部用いたものを（B-7）、4.0部用いたものを（B-8）、7.0部用いたものを（B-9）、10.5部用いたものを（B-10）の粘度指数向上剤溶液とする。

【0019】実施例11～13

単量体（3）としてN-ビニルピロリドンを21部、35部、42部を用いた以外は実施例1と同様な方法で重合を行い、各々重量平均分子量37万、36万、35万、分子量分布が4.5、4.1、4.2の本発明の粘度指数向上剤溶液を得た。なお、N-ビニルピロリドンを21部用いたものを（B-11）、35部用いたものを（B-12）、42部用いたものを（B-13）の粘度指数向上剤溶液とする。

【0020】比較例1～3

単量体（2）としてN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレートを、各々0部、35部、56部を用い、またメチルメタクリレートを各々100部、65部、44部用いた以外は合成例1と同様な方法で重合を行い、各々重量平均分子量42万、26万、24万、分子量分布が5.0、3.2、3.0の比較（本発明外）の粘度指数向上剤溶液を得た。なお、0部用いたものを（H-1）、35部用いたものを（H-2）、56部用いたものを（H-3）の粘度指数向上剤溶液とする。

比較例4

実施例1と同じ装置にエチレン・プロピレンコポリマー（重量平均分子量50,000、分子量分布2.0）100部と100ニュートラルの鉱油400部を仕込み155℃に加熱し均一に溶解した。次に窒素雰囲気

気下、鉍油5部で希釈した4-メチル-5-ビニルチアゾール5部を加えて混合し、さらに鉍油6部で希釈したジクミルパーオキサイド2部を加えた。その後、155℃で1時間反応した。反応後、490部の100ニュートラルの鉍油を加え希釈して粘度指数向上剤溶液(H-4)を得た。

#### 比較例5

実施例1と同じ装置にエチレン-プロピレンコポリマー(重量平均分子量60,000、分子量分布2.1)に1.5重量%無水マレイン酸をグラフトしたグラフトポリマーを60部と100ニュートラルの鉍油485部を仕込み、窒素雰囲気下、均一に溶解した。次にN-フェニル-1-フェニレンジアミン1.85部を加え、160℃で反応し粘度指数向上剤溶液(H-5)を得た。

【0021】(性能試験1)100ニュートラルの鉍油100部に、粘度指数向上剤溶液(実施例1~13、比較例1~5)を4.5部、ガソリンエンジン油用SF\*

\*パッケージを6部加え、均一にしたエンジン油を用いてJISK2514に従い165.5℃で120時間、酸化安定度試験を行い、石油学会規格JPI-5S-18-80に従い凝集ペンタン不溶解分を測定した。結果を表1に示す。ここで、凝集ペンタン不溶解分とは試験後の潤滑油にスラッジ凝集剤を加えて遠心分離し沈降するスラッジ量を測定した値であり、この方法のスラッジ量が少ないほど抗酸化性が良いことを示す。

(性能試験2)性能試験1で調製したエンジン油を用いてJISK2283に従って40℃と100℃の動粘度を測定し、JISK2283に従って粘度指数(VI)を算出した。結果を表1に示す。粘度指数が大きいエンジン油ほど温度による粘度変化が少ない、よい油であることを示す。

【0022】

【表1】

	No	粘度指数向上剤溶液		スラッジ量	VI
		単量体(2)	単量体(3)		
実施例	(B-1)	DMEM:0.5%	NVP:4.0部	0.20	184
	(B-2)	DMEM:0.1%	NVP:4.0部	0.16	186
	(B-3)	DMEM:0.3%	NVP:4.0部	0.15	185
	(B-4)	DMEM:1.0%	NVP:4.0部	0.22	184
	(B-5)	DMEM:1.5%	NVP:4.0部	0.31	183
	(B-6)	DEPM:0.1%	NVP:4.0部	0.15	186
	(B-7)	DEPM:0.3%	NVP:4.0部	0.15	186
	(B-8)	DEPM:0.5%	NVP:4.0部	0.19	185
	(B-9)	DEPM:1.0%	NVP:4.0部	0.21	183
	(B-10)	DEPM:1.5%	NVP:4.0部	0.33	183
	(B-11)	DMEM:0.5%	NVP:3.0部	0.21	185
	(B-12)	DMEM:0.5%	NVP:5.0部	0.22	185
	(B-13)	DMEM:0.5%	NVP:6.0部	0.23	185
比較例	(H-1)	DMEM:0.0%	NVP:4.0部	1.05	187
	(H-2)	DMEM:5.0%	NVP:4.0部	1.06	182
	(H-3)	DMEM:8.0%	NVP:4.0部	2.85	183
	(H-4)	—	—	3.23	154
	(H-5)	—	—	3.63	157

【0024】表1中において、DMEMはN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、DEPMはN,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート、NVPはN-ビニルピロリドンを表す。

【0025】表1から明かなように本発明の粘度指数向上剤は、比較例と比べ抗酸化性に優れていることが判

る。

【0026】

【発明の効果】本発明の粘度指数向上剤は従来のものに比較し、抗酸化性に優れている。従って、本発明の粘度指数向上剤を使用した潤滑油はより過酷な条件で使用でき、また長期間使用できる。

(6)

特開平7 228642

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

// C 1 0 N 20:04  
30:02